

# BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND

E203/10150

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 30 SEP 2003	
WIPO	PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 44 684.9

**Anmeldetag:** 24. September 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF AG, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von  
Acylphosphinoxiden

**IPC:** C 07 F 9/28

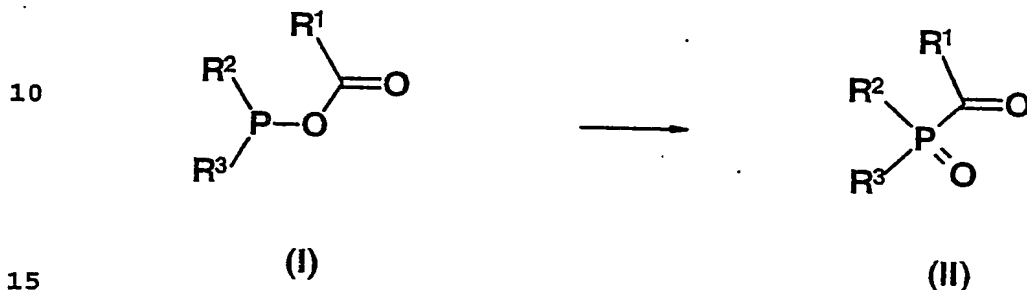
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hiebinger

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Acylphosphinoxiden (II), dadurch gekennzeichnet, daß aromatische Carboxyphosphine (I) zu den Acylphosphinoxiden (II) umgesetzt werden,



20

25

30

35

40

45

27

worin

R<sup>1</sup> C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden aromatischen Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, und

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkoxy oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, ferner ein Metall, eine Gruppe -O<sup>-</sup>Kation<sup>+</sup> oder Halogen,

bedeuten.

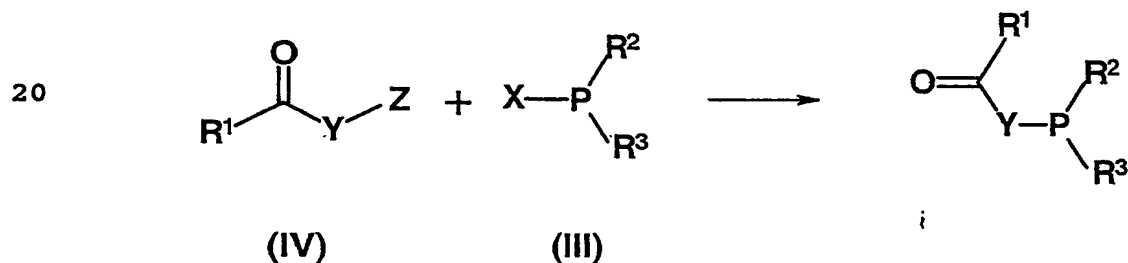
## 2

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in Abwesenheit eines Katalysators bei einer Temperatur oberhalb von 100°C oder in Anwesenheit eines Katalysators oberhalb von 80°C durchgeführt wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol% Katalysator bezogen auf das Edukt (I) eingesetzt werden.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe Friedel-Crafts-Katalysatoren, Lewis-saure Ionische Flüssigkeiten, Nucleophile Katalysatoren, Säurechloride, Säureanhydride, Alkylhalogenide, Halogene, Arbusov-Katalysatoren, Katalysatoren mit gleichzeitig lewis-sauren und lewis-basischen Eigenschaften und Übergangsmetalle mit hoher Affinität zu Phosphor.
- 15 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Phenyl, Toly1, Xyly1,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 2- 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 25 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methyl-naphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylamino-phenyl, 4-Acetylphenyl, 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thiophe- 30 nyl, 2- oder 3-Pyrryl und Dimethylpyrryl.
- 35 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend 2,4,4-Trimethylpentyl, Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 40 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 1-Propenyl, 45 Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Chlorvinyl,

## 3

Phenyl, Toly1, Xyly1,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyly1, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Diethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl und 2,6-Dichlorbenzoyl.

7. Verfahren zur Herstellung von Carboxyphosphinen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Umsetzung gemäß



worin

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,

X Halogen, Pseudohalogen, un-, mono- oder disubstituierter Stickstoff oder Sulfuryloxy,

Y Sauerstoff, Schwefel, un- oder monosubstituierten Stickstoff und

Z Wasserstoff, oder ein Äquivalent eines Kations

bedeuten,

bei einer Temperatur zwischen 50 und 100°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart einer Hilfsbase durchgeführt wird, die protoniert als Salz mit den anionischen Verbindungen von (IV)  $\text{R}^1(\text{CO})\text{Y}^-$  oder mit  $\text{X}^-$  ein Salz mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 160°C bildet.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsbase ausgewählt ist aus der Gruppe 3-Chlorpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Ethyl-4-aminopyridin, 2-Methylpyridin ( $\alpha$ -Picolin), 3-Methylpyridin ( $\beta$ -Picolin), 4-Methylpyridin ( $\gamma$ -Picolin), 2-Ethylpyridin, 2-Ethyl-6-methylpyridin, Chinolin, Isochinolin, Pyridin, 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimidazol, 1-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-n-Butylimidazol, 1,4,5-Trimethylimidazol, 1,4-Dimethylimidazol, Imidazol, 2-Methylimidazol, 1-Butyl-2-methylimidazol, 4-Methylimidazol, 1-n-Pentylimidazol, 1-n-Hexylimidazol, 1-n-Octylimidazol, 1-(2'-Aminoethyl)-imidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 1-Vinylimidazol, 2-Ethylimidazol, 1-(2'-Cyanoethyl)-imidazol und Benzotriazol.
10. Verwendung von Carboxyphosphinen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 8, zur Herstellung von Acylphosphinoxiden (II) gemäß Anspruch 1.
11. Verwendung von Acylphosphinoxiden der Formel (II) wie in Anspruch 1, erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Photoinitiator in der Strahlungshärtung.

## Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden

## Beschreibung

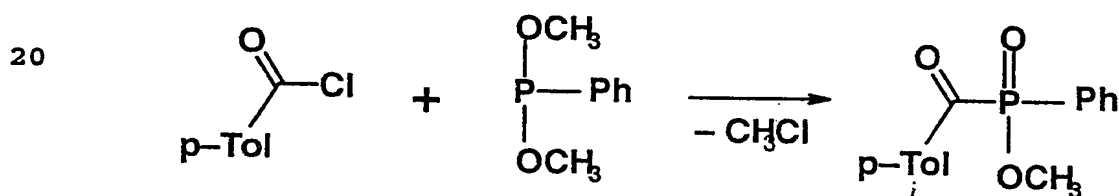
5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden. Diese Substanzklasse findet beispielsweise als Photoinitiator beziehungsweise Ausgangssubstanz für deren Synthese in strahlungshärtbaren Lacksystemen Anwendung.

10

Monoacylphosphinoxide sind als Photoinitiatoren bekannt z.B. aus der EP-A 7508. Bisacylphosphinoxide und ihre Verwendung als Photoinitiatoren sind beispielsweise bekannt aus der EP-A 184 085.

15 Bekannt ist die Synthese von Acylphosphinoxiden in einer Arbusov-Umlagerung durch Umsetzung von Alkoxyphosphinen und Säurechloriden aus der EP-B 7 508:



25 Darin bedeuten p-Tol = 4-Methylphenyl und Ph = Phenyl.

Bei diesem Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden durch Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Alkoxyphosphinen treten als unerwünschte Nebenkomponenten in stöchiometrischen Mengen Alkylchloride auf, die einen entsprechenden Entsorgungsaufwand erforderlich machen. Das Carbonsäurechlorid wird aufwendig durch Umsetzung mit Chlorierungsmitteln wie Thionylchlorid aus der korrespondierenden Carbonsäure erhalten. Das Alkoxyphosphin ist unter stöchiometrischem Einsatz einer Hilfsbase aus dem entsprechenden Halogenphosphin zugänglich. In der Regel ist noch eine Abtrennung der neutralisierten Hilfsbase notwendig.

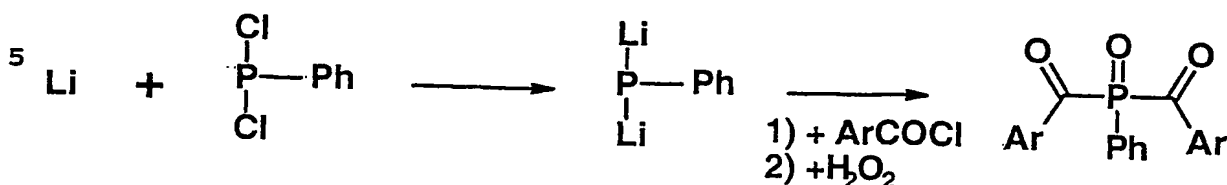
Aus US 5 472 992 ist die Synthese von Bisacylphosphinen bekannt, in der ein Phosphin in Gegenwart einer Base diacyliert und anschließend oxidiert wird.

Nachteilig an diesen Synthesemethoden ist jedoch, daß flüchtige, giftige und übelriechende Phosphine verwendet werden müssen.

45 Aus der WO 00/32612 ist weiterhin die Synthese von Acyl- und Bisacylphosphinen bekannt, in der ein organisches Phosphorylhalogenid mit einem Alkalimetall oder Magnesium/Lithium in Kontakt ge-

2

bracht wird und die dabei entstehenden metallierten Phosphine dann mit einem Säurechlorid umgesetzt werden:



10 Darin bedeuten Ph = Phenyl und Ar = Aryl.

Hierbei werden die Chlorphosphine z.B. durch Umsetzung mit metallischem Natrium oder Lithium zunächst metalliert und anschließend mit dem Carbonsäurechlorid umgesetzt. Anschließend muß das Acylphosphan noch zum Acylphosphinoxid oxidiert werden.

Ein einfacherer Zugang zu der Substanzklasse der Acylphosphinoxide wäre wünschenswert. Hierbei sollten keine Alkylhalogenide als Koppelprodukte, die eine aufwendige Entsorgung nach sich ziehen, anfallen. Es wäre zudem wünschenswert, direkt Carbonsäuren in die Synthese einzusetzen, ohne erst die korrosiven Säurechloride über einen zusätzlichen Verfahrensschritt herstellen zu müssen. Weiterhin wäre es hilfreich, direkt die Chlorphosphine in die Synthese einzusetzen, ohne zunächst die für die Arbusov-Reaktion notwendigen Alkoxyphosphine bzw. metallierten Phosphide aus den Chlorphosphinen herstellen zu müssen.

Die Bildung von Carboxyphosphinen durch Umsetzung der Natriumsalze der Carbonsäuren mit Chlorphosphinen wird in Chemiker-Zeitung, Jahrgang 107, Nr. 4, 1983, Seiten 121-126 (H. Bollmacher, P. Sartori, "Über Di- und Tricarboxyphosphine") beschrieben.

Alternativ zu dieser Umsetzung mit Natriumsalzen der Carbonsäure kann auch die freie Säure in Gegenwart stöchiometrischer Mengen einer Hilfsbase mit den Chlorphosphinen umgesetzt werden: Chemiker-Zeitung, Jahrgang 106, Nr. 11, 1982, Seiten 391-395 (H. Bollmacher, P. Sartori, "Über Diphenylcarboxyphosphine"). Bollmacher und Sartori berichten ferner über die Reaktivität von Carboxydiphenylphosphinen gegenüber Aminen, beispielsweise Diethylamin oder Pyridin, wonach Carboxydiphenylphosphine zu Diphenylphosphinigsäure-diethylamid reagieren beziehungsweise in ihre Anhydride zerfallen.

J. Brierley, J.I. Dickstein und S. Trippett berichten in Phosphorus and Sulfur, Bd. 7, 1979, Seiten 167-169 über erfolglose Versuche, Phosphorane mit 2,4,6-Trimethylbenzoyloxy-Gruppen herzu-

3

stellen (Seite 168, linke Spalte) und beschreiben die Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyloxydiphenylphosphin.

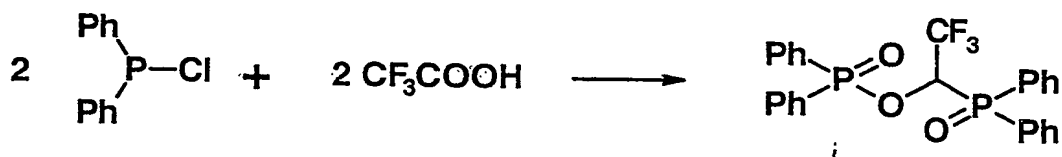
Aus E. Lindner, J.C. Wuhrmann, Z. Naturforsch. 36b, 1981, Seiten 297-300 ist bekannt, daß sich Perfluoracyloxydiphenylphosphane bei Raumtemperatur in die entsprechenden Perfluoracyldiphenylphosphinoxide umlagern, während Aroyloxydiphenylphosphine dies nicht tun und sowohl thermisch als auch gegen Nucleophile stabil sind.

10

Lediglich bei Perfluoracyloxydiphenylphosphanen konnte eine Umlagerung zu Acylphosphinoxiden beobachtet werden.

P. Sartori, R.H. Hochleitner und G. Hägele beschreiben in Z. Naturforsch. 31b, 1976, Seiten 76 - 80 dagegen die Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Trifluoressigsäure zu Diphenylphosphinsäure-1-diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluorethylester bei Temperaturen bis zu 170°C:

20

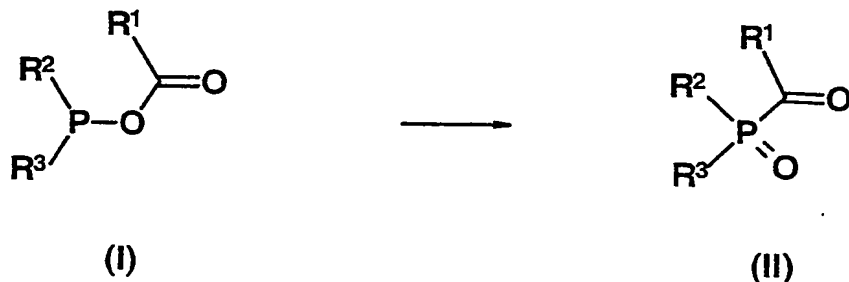


25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen neuen Syntheseweg für aromatische Phosphinoxide zu entwickeln, bei dem keine stöchiometrischen Mengen Alkylchloride freigesetzt werden, keine aufwendigen Metallierungen durchgeführt werden müssen und von freien Carbonsäuren oder deren Salzen ausgegangen werden kann.

30

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Acylphosphinoxiden (II) in dem aromatischen Carboxyphosphinen (I) zu den Acylphosphinoxiden (II) umgesetzt werden,

35



40

worin

45



- 1 R<sup>1</sup> C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden aromatischen Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, und
- 5
- 10 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryloyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, ferner ein Metall, eine Gruppe -O-Kation<sup>+</sup> oder Halogen,
- 15
- 20 bedeuten.

Darin bedeuten

- 25 gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl,
- 30
- 35
- 40
- 45 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobu-

tyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 5 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl,

gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkoxy beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, 10 iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 15 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 8-Methoxy-1,5-dioxooctyl, 12-Methoxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Methoxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 8-Ethoxy-1,5-dioxooctyl, 12-Ethoxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Ethoxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 20 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, 10-Methoxy-1,6-dioxodecyl, 15-Methoxy-1,6,11-trioxopentadecyl, 10-Ethoxy-1,6-dioxodecyl oder 15-Ethoxy-1,6,11-trioxopentadecyl,

i  
gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 30 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 35 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

40 Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

45 Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

## 6

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

## 5 Weiterhin bedeutet

gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkenyl beispielsweise Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 10 2-Butenyl, 2-Hexenyl, Octenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Octadecenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Methoxyallyl, 3-Methoxyallyl, 2-Ethoxyallyl, 3-Ethoxyallyl oder 1- oder 2-Chlorvinyl,

15 gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, 20 thylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 25 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, 30 Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie 35 ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,

ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclus beispielsweise Furyl, 40 Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl,

ein gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_1 - C_{18}$ -Alkylacyl Acetyl, Propionyl, n-Butyryl, iso-Butyryl, sek-Butyryl, tert-Butyryl, Stearyl, Trifluoracetyl, Chloracetyl, Dichloracetyl, Trichloracetyl, Pentafluorpropionyl oder Phenylacetyl,

ein gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_6 - C_{12}$ -Aryloyl Benzoyl, 2-, 3- oder 4-( $C_1-C_4$ -Alkyl)benzoyl, 2-, 3- oder 4-Chlorbenzoyl, 2-, 3- oder 4-( $C_1-C_4$ -Alkyloxy)benzoyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Di( $C_1-C_4$ -Alkyl)benzoyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Dichlorbenzoyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Di( $C_1-C_4$ -Alkyloxy)benzoyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- oder 2,4,6- Tri( $C_1-C_4$ -Alkyl)benzoyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- oder 2,4,6- Trichlorbenzoyl oder 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- oder 2,4,6- Tri( $C_1-C_4$ -Alkyloxy)benzoyl,

ein Metall beispielsweise ein Äquivalent eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Cs, Be, Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al oder Sn und

Halogen beispielsweise F, Cl, Br oder I.

Ferner steht in einer Gruppe -O<sup>-</sup>Kation<sup>+</sup> der Begriff Kation<sup>+</sup> für ein Äquivalent eines Kations der oben aufgeführten Metalle oder eines Ammoniumions, wie sie beispielsweise in der EP-A1 62 839, S. 3, Z. 26 bis S. 4, Z. 3 mit den dort definierten Bedeutungen für die Reste  $R^5$  bis  $R^9$  aufgeführt sind.

Die Anzahl der Substituenten in den angegebenen Resten ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie bei Resten mit ein bis drei Kohlenstoffatomen bis zu 3 Substituenten, bevorzugt bis zu 2 und besonders bevorzugt bis zu einem. Bei Resten mit vier bis sechs Kohlenstoffatomen beträgt sie in der Regel bis zu 4 Substituenten, bevorzugt bis zu 3 und besonders bevorzugt bis zu einem. Bei Resten mit mehr als sieben Kohlenstoffatomen beträgt sie in der Regel bis zu 6 Substituenten, bevorzugt bis zu 4 und besonders bevorzugt bis zu zwei.

$C_1-C_4$ -Alkylbedeutet im Rahmen dieser Schrift Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl oder tert.-Butyl, wenn nicht anders erwähnt bevorzugt Methyl oder Ethyl und besonders bevorzugt Methyl.

$R^1$  ist bevorzugt Phenyl, Toly1, Xyly1,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphe-

nyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methylnaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thiophenyl, 2- oder 3-Pyrryl oder Dimethylpyrryl.

10

R<sup>1</sup> ist besonders bevorzugt Phenyl, Toly,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-iso-Propylphenyl, 2-tert.-Butylphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methylnaphthyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dinitrophenyl oder ortho-substituierte Phenyle, wie 2-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl oder 2-Chlorphenyl.

20 R<sup>1</sup> ist ganz besonders bevorzugt Phenyl, 2-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Chlorphenyl,  $\alpha$ -Naphthyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Diethoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl,

25 2,6-Dichlorphenyl oder 2,6-Dinitrophenyl.

R<sup>1</sup> ist insbesondere 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl oder 2,6-Dimethoxyphenyl und speziell 2,4,6-Trimethylphenyl.

30

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander bevorzugt 2,4,4-Trimethylpentyl, Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Chlorvinyl, Phenyl, Toly, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Diethylphe-

- nyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4-  
5 oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl oder 2,6-Dichlorbenzoyl.
- 10 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander besonders bevorzugt Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl,  
15 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl,  
20 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 2-Butenyl, 2-Phenylvinyl, Phenyl, Toly, Xyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl oder 2,6-Dichlorbenzoyl.  
25  
30
- R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, sek-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Phenyl, Xyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl,  
35  
40 2,6-Dimethoxybenzoyl oder 2,6-Dichlorbenzoyl.
- R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander insbesondere Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, sek-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Phenyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl,  
45

## 10

2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl oder 2,6-Dichlorbenzoyl.

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander speziell Phenyl oder 4-Methylphenyl.

Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung sind aromatische Carboxyphosphine (Ia), worin die in Formel (I) genannten Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> folgende Bedeutungen haben:

10

R<sup>1</sup> ist bevorzugt Phenyl, Toly, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 2-3- oder 4-Chlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methyl-naphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thiophenyl, 2- oder 3-Pyrryl oder Dimethylpyrryl.

R<sup>1</sup> ist besonders bevorzugt Phenyl, Toly,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 2,6- oder 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethylphenyl, 2-iso-Propylphenyl, 2-tert.-Butylphenyl, 2,6- oder 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6- oder 2,4-Diethoxyphenyl, Methyl-naphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dinitrophenyl oder ortho-substituierte Phenyle, wie 2-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl oder 2-Chlorphenyl.

R<sup>1</sup> ist ganz besonders bevorzugt Phenyl, 2-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Chlorphenyl,  $\alpha$ -Naphthyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Diethoxyphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl oder 2,6-Dinitrophenyl.

40

R<sup>1</sup> ist insbesondere Phenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl oder 2,6-Dimethoxyphenyl.

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> können unabhängig voneinander die oben angeführten Bedeutungen annehmen.

## 11

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander bevorzugt 2,4,4-Trimethylpentyl, Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Chlorvinyl, Phenyl, Toly, Xyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Diethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl oder Chlor.

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sind unabhängig voneinander besonders bevorzugt Benzyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Methoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Methoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Methoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 6-Ethoxy-1,4-dioxohexyl, 9-Ethoxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Ethoxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Vinyl, 2-Butenyl, 2-Phenylvinyl, Phenyl, Toly, Xyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-iso-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl oder Chlor.



## 12

- $R^2$  und  $R^3$  sind unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, sek-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, 6-Hydroxy-1,4-dioxohexyl, 9-Hydroxy-1,4,7-trioxononyl, 12-Hydroxy-1,4,7,10-tetraoxododecyl, 5 8-Hydroxy-1,5-dioxooctyl, 12-Hydroxy-1,5,9-trioxooctyl, 16-Hydroxy-1,5,9,13-tetraoxohexadecyl, 10-Hydroxy-1,6-dioxodecyl, 15-Hydroxy-1,6,11-trioxopentadecyl, Phenyl, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, Methylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl oder Chlor.
- 15  $R^2$  und  $R^3$  sind unabhängig voneinander insbesondere Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, sek-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Phenyl, 4-Diphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl oder 2,4,6-Trimethylbenzoyl.
- 20  $R^2$  und  $R^3$  sind unabhängig voneinander speziell Phenyl, 4-Methylphenyl oder 2,4,6-Trimethylbenzoyl.
- $R^2$  und  $R^3$  können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie  
25 gleich, außer wenn einer der Reste  $R^2$  und  $R^3$  2,4,6-Trimethylbenzoyl ist, in diesem Fall ist der andere bevorzugt Phenyl.
- Ganz besonders bevorzugt sind die folgenden Carboxyphosphine, in denen  
30  $R^1$  ausgewählt ist unter den oben angeführten aromatischen Resten, die in mindestens einer ortho-Position zur Carbonylgruppe mit einem anderen Rest als Wasserstoff substituiert sind und  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe  
35 Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl und 2,4,6-Trimethylbenzoyl.
- 40 Ganz besonders sind solche der genannten Carboxyphosphine (Ia) bevorzugt, in denen  
45  $R^1$  ausgewählt ist aus der Gruppe 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-Methylphenyl, 2-Chlorphenyl und 2-Methoxyphenyl und

## 13

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sek.-Butyloxy, tert.-Butyloxy, Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2,6-Dimethoxybenzoyl und 2,4,6-Trimethylbenzoyl.

Speziell sind solche der genannten Carboxyphosphine (Ia) bevorzugt, in denen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich sind.

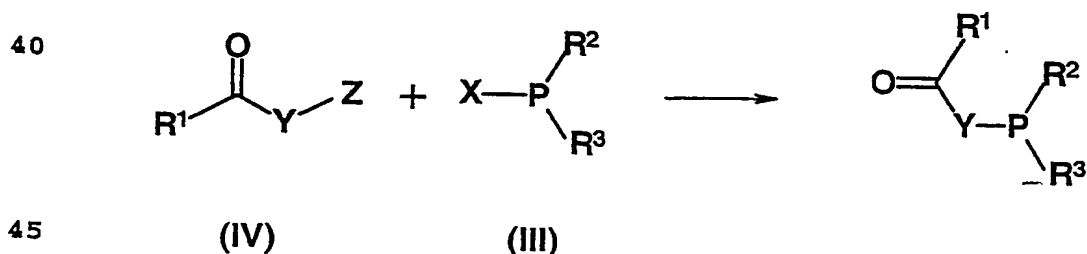
10 Diese Carboxyphosphine (Ia) stellen wertvolle Zwischenprodukte in der Synthese der entsprechenden Acylphosphine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dar.

Die Synthese von Carboxyphosphinen (I) ist aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus den eingangs zitierten Literaturstellen.

Nach dem Stand der Technik wird beispielsweise das Natriumsalz der Carbonsäure in Diethylether bei niedrigen Temperaturen (0°C) mit einem Chlorphosphin umgesetzt, wobei NaCl ausfällt und das Carboxyphosphin in Lösung bleibt. Das ausgefallene NaCl wird abfiltriert. Wird das Lösemittel entfernt, bleibt das Carboxyphosphin als Öl oder Feststoff zurück.

25 Statt des Natriumsalzes der Carbonsäure kann auch die freie Carbonsäure in Gegenwart eines tertiären Amins umgesetzt werden, wobei lt. H. Bollmacher, P. Sartori, Chemiker-Zeitung, Jahrgang 106, Nr. 11, 1982, Seite 392 die Carboxyphosphine durch die Hilfsbase teilweise in die Anhydride zersetzt werden, was bei dieser Synthesemethode zu schlechten Ausbeuten führt. Die in der Literatur beschriebenen Herstellungsmethoden sind aufwendig, insbesondere, weil das Salz der Hilfsbase als Feststoff anfällt und weil die Reaktion bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden muß.

35 Carboxyphosphine sind erfindungsgemäß beispielsweise gemäß der folgenden Reaktionsgleichung erhältlich:



## 14

Darin haben  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die oben angeführten Bedeutungen.

Ferner bedeuten

- 5 X Halogen, Pseudohalogen, un-, mono- oder disubstituierter Stickstoff oder Sulfuryloxy, bevorzugt Halogen,
- Y Sauerstoff, Schwefel, un- oder monosubstituierten Stickstoff, bevorzugt Sauerstoff und
- 10 Z Wasserstoff, oder ein Äquivalent eines Kations.

Darin bedeuten

- 15 Halogen beispielsweise F, Cl, Br oder I, bevorzugt Cl,

Pseudohalogen beispielsweise CN, OCN oder SCN,

- un-, mono- oder disubstituierter Stickstoff  $-NH_2$ ,  $-NHR^2$  oder  $-NR^2R^3$  beziehungsweise  $-NH-$  oder  $-NR^2-$ , wobei  $R^2$  und  $R^3$  die gleichen Bedeutungen haben, wie oben aufgeführt, jedoch von  $R^2$  und  $R^3$  in der Verbindung (III) verschieden sein können, bevorzugt handelt es sich um ein ein-, zwei- oder dreifach mit Wasserstoff oder  $C_1 - C_4$ -Alkyl substituiertes Stickstoffatom, und
- 20

- 25 Sulfuryloxy beispielsweise Tosylat, Brosylat, Mesylat oder Triflat.

- Kationen können dabei wie oben definiert oder zusätzlich protonierte Hilfsbasen (siehe unten) sein, bevorzugt protonierte Hilfsbasen,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , oder primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres mit  $C_1 - C_4$ -Alkyl substituiertes Ammonium und besonders bevorzugt protonierte Hilfsbasen.
- 30

- 35 Die Umsetzung der Komponenten (IV) und (III) miteinander kann erfindungsgemäß in Substanz oder als Dispersion oder Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen beispielsweise  $-20^\circ C$  und  $160^\circ C$  erfolgen, bevorzugt zwischen 0 und  $140^\circ C$ , besonders bevorzugt zwischen 50 und 120 und insbesondere
- 40 zwischen 60 und  $100^\circ C$ , bevorzugt in Gegenwart einer Hilfsbase.

- Die Dauer der Reaktion beträgt in der Regel von wenigen Minuten bis mehrere Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 10 Stunden, besonders bevorzugt 10 bis 300 Minuten, ganz besonders bevorzugt 30 bis
- 45 200 Minuten.

## 15

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Umsetzung der Komponenten (IV) und (III) zu Carboxyphosphinen mit der Umlagerung der entstandenen Carboxyphosphinen zu Acylphosphinoxiden gekoppelt werden, indem die Komponenten (IV) und (III) bei Temperaturen bis zu 240°C miteinander umgesetzt werden, ohne daß eventuell entstehende Zwischenprodukte isoliert werden. Die Reaktionstemperatur kann während einer solchen Umsetzung gleichbleiben oder in deren Verlauf angehoben werden.

- 10 Als Hilfsbase sind solche geeignet, die protoniert als Salz mit den anionischen Verbindungen von (IV)  $R^1(CO)Y^-$  oder mit  $X^-$  ein Salz mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 160°C bildet, besonders bevorzugt unterhalb von 100°C und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 80°C bilden.

15

Bevorzugte Hilfsbasen sind solche, wie sie in der deutschen Patentanmeldung vom 24.01.2002 mit dem Aktenzeichen 10202838.9 aufgeführt sind, dort besonders die im Einreichtext auf S. 6, Z. 37 bis S. 14, Z. 42 aufgeführten.

20

Besonders bevorzugt sind 3-Chlorpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Ethyl-4-aminopyridin, 2-Methylpyridin ( $\alpha$ -Picolin), 3-Methylpyridin ( $\beta$ -Picolin), 4-Methylpyridin ( $\gamma$ -Picolin), 2-Ethylpyridin, 2-Ethyl-6-methylpyridin, Chinolin, Isochinolin, Pyridin,

- 25 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimidazol, 1-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-n-Butylimidazol, 1,4,5-Trimethylimidazol, 1,4-Dimethylimidazol, Imidazol, 2-Methylimidazol, 1-Butyl-2-methylimidazol, 4-Methylimidazol, 1-n-Pentylimidazol, 1-n-Hexylimidazol, 1-n-Octylimidazol, 1-(2'-Aminoethyl)-imidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 1-Vinylimidazol, 2-Ethylimidazol, 1-(2'-Cyanoethyl)-imidazol und Benzotriazol.

- Ganz besonders bevorzugt sind 1-n-Butylimidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylpyridin und 2-Ethylpyridin, insbesondere bevorzugt ist 1-Methylimidazol.

- Als Lösungsmittel können beispielsweise Benzol, Toluol, o-, m- oder p-Xylol, Cyclohexan, Cyclopentan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Petrolether, Aceton, Isobutylmethylketon, Diethylketon, Diethylether, tert.-Butylmethylether, tert.-Butylethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigester, Methylacetat, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder Gemische davon verwendet werden. Bevorzugt wird ein Lösungsmittel verwendet, das mit dem oben angeführten Salz der Hilfsbase nicht mischbar ist.

45

## 16

Wird in der Synthese keine Hilfsbase eingesetzt, die ein flüssiges Salz bildet, so wird das Carboxyphosphin (I) wie im Stand der Technik beschrieben aus dem Reaktionsgemisch entfernt, beispielsweise durch Filtration, Kristallisation, Extraktion, Destillation 5 oder Rektifikation.

Wenn dagegen in der Reaktion ein flüssiges Salz gebildet worden ist, wird dieses bevorzugt mittels einer flüssig-flüssig-Phasentrennung bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des 10 flüssigen Salzes, bevorzugt 5 bis 30 °C oberhalb des Schmelzpunktes, abgetrennt, beispielsweise in einem Phasenscheider oder eine Mixer-Settler-Apparatur.

Überraschend wurde gefunden, daß der aus der Literatur bekannte 15 Zerfall des Produktes in die Anhydride in erfindungsgemäßer Gegenwart einer Hilfsbase nicht beobachtet wird.

Das Carboxyphosphin kann anschließend, falls gewünscht, noch weiter gereinigt werden, beispielsweise durch Waschen oder Umkristallisation. In der Regel sind Reinheiten von 80 Gew% oder mehr, 20 bevorzugt 90 % oder mehr, besonders bevorzugt 95 % oder mehr und ganz besonders bevorzugt 98 Gew% oder mehr ausreichend.

Das beschriebene Verfahren ist vorteilhaft zur Herstellung von 25 Carboxyphosphinen der Formel (Ia) geeignet.

Das Carboxyphosphin kann anschließend erfindungsgemäß zu dem Acylphosphinoxid (II) umgesetzt werden.

30 Die Umlagerung zum Acylphosphinoxid (II) kann thermisch und/oder katalytisch erfolgen.

Die Umlagerung kann entweder thermisch in Substanz oder als Lösung oder Dispersion in Lösungsmitteln, beispielsweise den oben 35 angegebenen, bevorzugt den polaren Lösungsmitteln, oberhalb von 100°C, bevorzugt oberhalb von 120°C, besonders bevorzugt oberhalb von 140°C und ganz besonders bevorzugt oberhalb von 160°C durchgeführt werden.

40 Wird ein Katalysator zugegeben, findet die Umlagerung schneller und schon bei niedrigeren Temperaturen, beispielsweise oberhalb von 80°C, bevorzugt oberhalb von 100°C und ganz besonders bevorzugt oberhalb von 120°C statt.

## 17

Die Dauer der Umsetzung kann von einigen Minuten bis mehrere Stunden betragen, beispielsweise 5 Minuten bis 5 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 3 Stunden und besonders bevorzugt 15 Minuten bis 2 Stunden.

5

Die Bildung von Carboxyphosphin und die Umlagerung können diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich in zwei getrennten Reaktoren aber auch als Eintopfsynthese durchgeführt werden.

10

Die Reaktion kann vorteilhaft in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Gases durchgeführt werden, beispielsweise Stickstoff, Luft, Stickstoff - Sauerstoff - Gemische, Argon, Helium, Kohlenstoffdi- oder -monooxid, bevorzugt Stickstoff oder Argon.

15

Der Druck, bei dem die erfindungsgemäße Reaktion durchgeführt wird, ist nicht entscheidend, die Reaktion kann bei Unter-, Über- oder Normaldruck ausgeführt werden, bevorzugt bei Normaldruck oder Überdruck bis beispielsweise 5 bar, um unter dem Siedepunkt des gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittels zu bleiben.

20

Es ist möglich die Reaktion nur bis zu einem Teilumsatz durchzuführen, beispielsweise bis zu 75 %, bevorzugt bis zu 50 %, besonders bevorzugt bis zu 30 % und ganz besonders bevorzugt bis zu 20 %, Edukt und Produkt zu trennen und das Edukt in die Reaktion zurückzuführen. Die Trennung von Edukt und Produkt kann beispielsweise wie oben beschrieben, bevorzugt durch Destillation fraktionierte Kristallisation oder durch Flüssig-Flüssig-Extraktion geschehen.

30

Eine Flüssig-Flüssig-Extraktion kann beispielsweise erfolgen, indem zumindest ein Teil des voll- oder teilumgesetzten Reaktionsgemischs in einem Gemisch aus mindestens zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität getrennt wird.

35

Verfahrenstechnisch können dafür prinzipiell alle an sich bekannten Extraktionsverfahren und -apparate eingesetzt werden, z.B. solche, die in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Kapitel: Liquid - Liquid Extraction - Apparatus, beschrieben sind. Beispielsweise können dies ein- oder mehrstufige, bevorzugt mehrstufige Extraktionen, sowie solche in Gleich- oder Gegenstromfahrweise, bevorzugt Gegenstromfahrweise, sein.

40

45

Vorzugsweise werden Siebboden-, Packungs- beziehungsweise Füllkörperkolonnen, Rührbehälter oder Mixer-Settler-Apparate, sowie Kolonnen mit rotierenden Einbauten oder pulsierte Kolonnen eingesetzt.

- 5 Lösungsmittel höherer Polarität sind beispielsweise Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek-Butanol, tert-Butanol, Ketone, wie beispielsweise Aceton, iso-Butylmethylketon, Diethylketon, ether,
- 10 wie beispielsweise Diethylether, iso-Butylmethylether, iso-Butylethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Ethylencarbonat, Propylen-carbonat oder Tetrabutylharnstoff.
- 15 Lösungsmittel geringerer Polarität sind beispielsweise oder cycloaliphatische aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Petrolethergemische, Leichtbenzine, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Cyclopentan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzol, Toluol oder
- 20 Xylol-Isomerengemische oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylchloroform oder Methylenchlorid.

Das Reaktionsprodukt (Acylphosphinoxid) reichert sich in der

25 Regel in der polareren Phase an.

Bevorzugte Lösungsmittelsystemes sind Sulfolan/Tetrabutylharnstoff, Sulfolan/Hexan und Methanol/n-Heptan.

- 30 Der Katalysator kann in substöchiometrischen, stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, bevorzugt in Mengen von 5 bis 100 Mol% bezogen auf das Edukt, besonders bevorzugt in Mengen von 5 bis 50 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 30 Mol%.

35

Als Katalysatoren sind beispielsweise geeignet

- Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie z.B. in George A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. I, 201 und
- 40 284-290 (1963) beschrieben.
- Lewis-saure Ionische Flüssigkeiten
- Nucleophile Katalysatoren, wie sie z.B. bei Bender in "Mechanismus of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins",
- 45 Wiley 1971, S. 147-179 oder in Jerry March "Advanced Organic

Chemistry", 3rd ed. Wiley, 1985, S. 294 f., S. 334, 347 beschrieben sind.

- 5 • Säurechloride, bevorzugt das Säurechlorid der eingesetzten Carbonsäure
- Säureanhydride, bevorzugt das Säureanhydrid der eingesetzten Carbonsäure oder Trifluoressigsäureanhydrid.
- 10 • Alkylhalogenide
- Halogene
- 15 • Arbusov-Katalysatoren, wie sie z.B. bei Alok, K. Bhattacharya und G. Thyagarajan, Chem. Rev. 1981, 81, 415-430 beschrieben sind.
- Photonen (Lichtquanten)
- 20 • Katalysatoren mit gleichzeitig lewis-sauren und lewis-basischen Eigenschaften, wie z.B. Trimethylsilylcyanid oder LiI
- Heterogene Katalysatoren mit lewis-sauren Eigenschaften
- 25 • Übergangsmetalle mit hoher Affinität zu Phosphor, wie z.B.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Bevorzugt sind Aluminiumtrichlorid ( $\text{AlCl}_3$ ), Eisen(III)chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ), Aluminiumtribromid ( $\text{AlBr}_3$ ), Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ), Trifluoressigsäureanhydrid, das Säurechlorid  $\text{R}^1\text{COCl}$  oder Säureanhydrid ( $\text{R}^1\text{CO})_2\text{O}$  der eingesetzten Verbindung (IV), KI, NaI, LiI oder Trimethylsilylcyanid, besonders bevorzugt sind  $\text{AlCl}_3$ , Trifluoressigsäureanhydrid,  $\text{R}^1\text{COCl}$ , ( $\text{R}^1\text{CO})_2\text{O}$  oder KI.

35 Überraschend wurde gefunden, daß die Umlagerung erfindungsgemäß auch mit nicht-perfluorierten Acyloxyphosphanen durchgeführt werden kann.

Ferner überraschend ist es, daß der von Bollmacher und Sartori  
40 berichtete Zerfall von Carboxyphosphinen in Gegenwart von Aminen im erfindungsgemäßen Verfahren nicht stattfindet.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Acylphosphinoxide können beispielsweise als Photoinitiatoren in der Strahlungshärtung verwendet werden.  
45



## 20

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprocente und -ppm.

## 5 Beispiele

## Beispiel 1

## Herstellung von Trimethylbenzoyloxydiphenylphosphin (TBOP)

10

In einem mit Stickstoff inertisierten Glaskolben wurden 43,1 g 1-Methylimidazol, 300 ml Di-n-butylether und 82,1 g Trimethylbenzoesäure zusammengegeben. Bei 80°C wurden nun unter Rühren 110,3 g Diphenylchlorphosphin innerhalb 62 min in die Reaktionsmischung  
15 getropft, wobei sich die Mischung zunächst eintrübte und sich wenig später zwei flüssige Phasen ausbildeten. Man rührte noch 3 Stunden bei 80°C nach und führte bei 80°C eine Phasentrennung durch.

20 Die Oberphase wurde abgekühlt, wobei 151,8 g TBOP in Form farbloser Kristalle ausfielen. Das TBOP wurde abfiltriert und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 87 %.

## Beispiel 2

25

## Umlagerung von Trimethylbenzoyloxydiphenylphosphin in Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (TPO)

5 g TBOP wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vor-  
30 gelegt und aufgeheizt. Bei ca. 80°C schmolz das TBOP. Nach 45 min bei 220°C war die Reaktionsmischung intensiv gelb gefärbt.

Das TPO fiel als gelbes Öl an und wurde mittels IR, UV, <sup>31</sup>P-NMR charakterisiert.

35

## Beispiel 3

5 g TBOP wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vor-  
gelegt und auf 180°C aufgeheizt. Nach 253 min wurde eine Probe  
40 entnommen und mittels <sup>31</sup>P NMR untersucht. Der Umsatz an TBOP betrug laut <sup>31</sup>P-NMR 93,9 %.

## Beispiel 4

45 5 g TBOP und 0,26 g Trimethylbenzoylchlorid (TMBC) wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und auf 158°C aufgeheizt, wobei sich der Ansatz intensiv gelb verfärbt. Nach

## 21

170 min wurde eine Probe untersucht. Das TPO fiel als gelbes Öl an.

## Beispiel 5

5

5 g TBOP und 0,2 g  $\text{AlCl}_3$  wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und auf  $180^\circ\text{C}$  aufgeheizt, wobei sich der Ansatz intensiv gelb verfärbt. Das TPO fiel nach 36 min als gelbes Öl an.

10

## Beispiel 6

5 g TBOP und 0,2 g Kaliumiodid wurden in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und auf  $180^\circ\text{C}$  aufgeheizt, wobei sich  
15 der Ansatz intensiv gelb verfärbt. Das TPO fiel nach 39 min als gelbes Öl an.

## Beispiel 7

20 5 g TBOP und 0,2 g Kaliumiodid wurden mit 10 mol% Trifluoressigsäureanhydrid in Dimethylacetamid in einem mit Argon inertisierten Glaskolben vorgelegt und auf  $165^\circ\text{C}$  aufgeheizt, wobei sich der Ansatz intensiv gelb verfärbt. Das TPO fiel nach 15 min als gelbes Öl an.

25

30

35

40

45

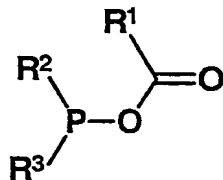
## Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden

## Zusammenfassung

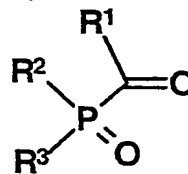
5

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Acylphosphinoxiden (II), in dem aromatische Carboxyphosphine (I) zu den Acylphosphinoxiden (II) umgesetzt werden.

10



(I)



(II)

15

20

25

30

35

40

45